Ueber das ätherische Oel von Laurus Sassafras L.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der

Philosophischen Facultät der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

Sonnabend den 29. April 1882

Vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten:

Bruno Grosser, Dr. phil. **Carl Olbricht,** Cand. phil.
Max Semrau, Cand. phil.

öffentlich vertheidigen wird

Julius Schiff.

Breslau, 1882.
Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, Eingetr. Gen.

Dem Andenken

seines

theuren dahingeschiedenen Vaters

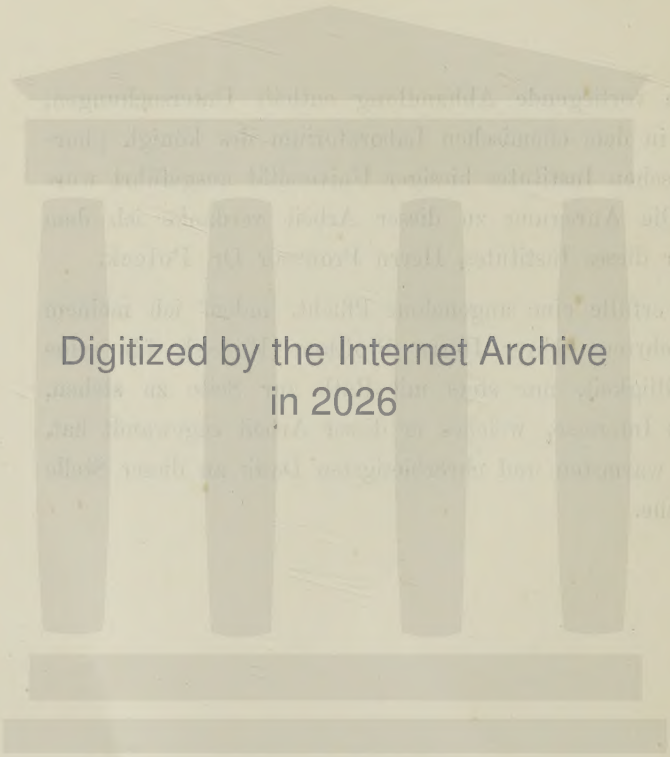
gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegende Abhandlung enthält Untersuchungen, welche in dem chemischen Laboratorium des königl. pharmaceutischen Institutes hiesiger Universität ausgeführt wurden. Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich dem Director dieses Institutes, Herrn Professor Dr. Poleck.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Poleck für seine Bereitwilligkeit, mir stets mit Rath zur Seite zu stehen, und das Interesse, welches er dieser Arbeit zugewandt hat, meinen wärmsten und ehrerbietigsten Dank an dieser Stelle ausspreche.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0021

Einleitung.

Der Begriff der Oele als brennbarer, in Wasser unlöslicher Flüssigkeiten mineralischen, pflanzlichen oder thierischen Ursprungs war schon dem frühen Alterthume geläufig. Das Olivenöl finden wir im alten Testament und bei Homer erwähnt; die Kenntniss der Naphtha, welche in Folge ihrer grossen Verbreitung in den oberen Erdschichten von jeher an den Küsten des Kaspischen Meeres zu Tage getreten war, drängte sich schon früh den umwohnenden Völkerschaften auf.

Plinius schildert in seiner Naturgeschichte die Darstellung und die Eigenschaften des Olivenöls höchst eingehend.[1]) An diese Beschreibung knüpft er alsdann einen Bericht über die übrigen damals gebräuchlichen Oele an, welche er im Gegensatz zum Olivenöl als „olea fictitia" bezeichnet. 48 Arten derselben sind ihm bekannt, so das „oleum amygdalinum", das „oleum pissinum" (welches „e pice, cum coquitur" vermittelst eines unvollkommenen Destillationsprocesses gewonnen wird), ferner die „olea e lauro, e citro, e hyoscyamo, e cupresso" u. s. w. Sogar eines Oeles, welches die „Ichthyophagi e piscibus" erhalten, thut er Erwähnung.[2])

In späterer Zeit beschäftigte sich die Alchemie und noch mehr die Schule des Paracelsus vielfach mit der Bereitung

[1]) Plinius, hist. nat., lib. XV, I—VI.

[2]) Ueber die olea fictitia vergl. Plin. hist. nat. lib. XV, VII; über ihre medicinische Verwendung aber lib. XXIII, XL—L.

von Oelen, allerdings, wie es dem Charakter dieser Periode entspricht, vorwiegend zu Zwecken der Heilkunde.

Seit dem 16. Jahrhundert wurden die pflanzlichen Oele in olea destillata, welche durch Destillation aus ihren Stammsubstanzen dargestellt wurden, und olea secreta, die man als nichtflüchtig nach anderen Methoden, z. B. durch Auspressen, erhielt, eingetheilt. Diese Bezeichnungen wurden später, seit 1787, von der antiphlogistischen Nomenclatur aufgenommen und die Eintheilung der Oele in flüchtige und fixe, dem gegenwärtig geltenden Unterschiede der ätherischen und fetten entsprechend, durchgeführt.[1])

Die chemische Constitution dieser Naturkörper zu erklären, ist unserem Jahrhundert aufbewahrt geblieben. Während noch Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff erklärt hatte, legte Chevreul nach jahrelangen Untersuchungen, die in seinem Werke „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, 1823" niedergelegt sind, die Natur der Fette, zu welchen die fetten Oele ja gerechnet werden müssen, dadurch klar, dass er sie als Gemenge von Triglyceriden der fetten Säuren auffasste und den Process der Verseifung aufhellte.

Gleichzeitig beschäftigte sich die Chemie auch mit der Erforschung der ätherischen Oele. Man erkannte, dass dieselben grössten Theils nicht einfach, sondern Gemenge mehrerer Verbindungen seien. Auch Eintheilungen derselben wurden gegeben; so fasste sie Dumas nach ihrer Zusammensetzung in folgende Klassen zusammen: „les huiles uniquement composées de carbone et d'hydrogène, les huiles essentielles oxigénées et les huiles essentielles qui admettent dans leur composition un nouvel élément."[2])

Gegenwärtig ist es üblich, die Bestandtheile der ätherischen Oele, soweit ihre Constitution sicher erkannt ist, in unser chemisches System einzuordnen. Wir begegnen ihnen da-

[1]) Vergl. Kopp, Geschichte der Chemie, 4. Theil. Braunschweig 1847, S. 391.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys., t. cinquantième, Paris 1832, p. 225.

selbst in fast allen Familien organischer Verbindungen, so dem Gaultheriaöl bei den zusammengesetzten Aethern, dem Rautenöl bei den Ketonen, den Bestandtheilen des Thymianöles bei den Phenolen und den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, dem Bittermandelöl, dessen Untersuchung durch Liebig und Wöhler bekanntlich einen hervorragenden Einfluss auf die Ausbildung der Theorie der organischen Radicale ausgeübt hat, bei den aromatischen Aldehyden.

Andere ätherische Oele sind hingegen bezüglich ihres chemischen Verhaltens noch nicht genügend erforscht; zu ihnen gehört auch das Sassafrasöl, von welchem die folgenden Untersuchungen handeln werden.

Dasselbe ist in Europa seit der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts bekannt. Es wird aus dem Wurzelholze von Laurus Sassafras L., einem zu den Laurineen gehörigen Baume Nordamerikas, durch Ausziehen mit Alkohol und Aether oder durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten.[1])

[1]) Vergl. über die Darstellung die Abhandlung von Reinsch in Buchn. Repert. d. Pharm. Bd. XXXIX S. 180; ferner v. Fehling und Kolbe, Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, 7. Bd. 1859; und Zeller, Studien über die ätherischen Oele. Vergl. auch Angelus Sala, opera medico-chymica, Francofurti 1682, p. 13, wo sich die erste Angabe über die Darstellung des Oeles aus dem Sassafrasholze findet.

Historischer Theil.

Die älteste Arbeit über das Sassafrasöl stammt von Bonastre, einem französischen Apotheker, und hat den Zweck, einige charakteristische Eigenschaften und Reactionen desselben zu beschreiben. Als wichtige Merkmale werden angeführt, dass sich das Oel bei der Behandlung mit Salpetersäure granatroth färbt und als Endproduct dieser Einwirkung Oxalsäure giebt, ferner dass es durch eingeleitetes Chlorgas verdickt und weiss gefärbt wird.[1])

Dass das Sassafrasöl ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, hat zuerst Trommsdorff in seiner Abhandlung »über die Camphoride der ätherischen Oele[2])« festgestellt. Derselbe giebt an, dasselbe enthalte als Hauptbestandtheil ein Camphorid, welches bei -15^0 C. herauskrystallisire und sich auf diese Weise von den übrigen Gemengtheilen trennen lasse.

Hare, ein amerikanischer Chemiker, stellte aus dem Sassafrasöl durch Behandlung mit gleichen Theilen von Alkohol und Schwefelsäure ein rothes Harz dar, das er Sassarubrin benannte.[3])

Eingehender sind die Untersuchungen von Saint-Èvre, welche er in seiner Arbeit »Recherches sur l'huile essentielle

---

[1]) Journal de pharmacie, Dcbr. 1828, p. 645.

[2]) Trommsdorff's Neues Journal, 20, Bd. II, S. 24.

[3]) Sill. Americ. Journ., Jan. 1837; vergl. auch v. Fehling's Handwörterbuch der Chemie, 7. Bd. 1859.

de sassafras«[1]) veröffentlicht hat. Er unterwarf das Oel, nachdem er seine Dichtigkeit bei 10° C. gleich 1,09 gefunden hatte, der fractionirten Destillation, welche zunächst den Zweck hatte »de se débarasser de l'essence de térébenthine qui est souvent mêlée par fraude à l'essence du commerce.« Nachdem dieser künstliche Zusatz übergegangen war, stieg die Temperatur rasch, bis sich zwischen 228 und 230° C. die Hauptmasse verflüchtigte. Dieses übergegangene Oel erwies sich jedoch als ein Gemenge; deshalb wurde es in eine Kältemischung gebracht, wobei es zum grössten Theile erstarrte. Die entstandenen Krystalle bildeten rectanguläre Prismen mit aufgesetzten schiefen Pyramiden. Für diesen krystallisirbaren Hauptbestandtheil des Sassafrasöles fand Saint-Èvre durch mehrere Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen eine der Formel $C_{10} H_{10} O_2$ entsprechende Zusammensetzung. (Er selbst gab der Verbindung »la formule rationelle $C_{20} H_{10} O_2$«.) Durch Einwirkung von Brom stellte er aus diesem Stearopten ein weisses, krystallisirtes, in Aether lösliches Derivat dar, für welches die Formel $C_{10} H_2 Br_8 O_2$ ermittelt wurde. Auch ein chlorhaltiges Substitutionsproduct wurde erhalten. — Faltin berichtet in einer kurzen Notiz[2]) über das Sassafrasöl, dasselbe werde beim Einleiten von Chlorgas in eine dicke, weisse Masse verwandelt, welche bei der Destillation mit Kalkmilch eine geringe Menge gewöhnlichen Camphors liefere. Eine Begründung dieser Behauptung durch eine Beschreibung oder durch Angabe von Analysen wird nicht gegeben.

Die jüngste chemische Arbeit über das Sassafrasöl rührt von E. Grimaux und J. Ruotte her.[3]) Diese Forscher haben aus dem Oele durch fractionirte Destillation einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung der Terpene,

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [3], tome XII, p. 107, Paris 1844.

[2]) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 87, S. 376, 1853.

[3]) Sur l'essence de sassafras. Compt. rend. des séances de l'acad. des sciences, tome LXVIII, Paris 1869, p. 928; und Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 2, 189 (1869).

das Safren, erhalten. Sie fanden, dass dasselbe bei 0° C. ein specifisches Gewicht gleich 0,8345 hat, bei 155—157° C. siedet und sich mit Chlorwasserstoff nicht verbindet; dass dasselbe ferner einen angenehmen Geruch und in einer Schicht von 10 cm Länge ein Drehungsvermögen von 17° nach rechts besitzt. Als Hauptbestandtheil des Oeles fanden sie das Safrol, ein sauerstoffhaltiges Oel, welches sich zwischen 230° und 235° C. verflüchtigte und mit dem von Saint-Èvre untersuchten Stearopten in seiner Zusammensetzung übereinstimmte. Sie untersuchten das Verhalten desselben gegen verschiedene chemische Reagentien und stellten aus ihm ein weisses, krystallisirtes Substitutionsderivat von der Formel $C_{10} H_5 Br_5 O_2$ dar. Sie ermittelten ferner, dass in dem Sassafrasöle ein Phenol in sehr geringer Menge enthalten sei.

Diese Arbeit von Grimaux und Ruotte gelangte übrigens erst zu meiner Kenntniss, als meine Untersuchungen schon beendigt waren.

Die Angaben über das Sassafrasöl, welche in den Lehrbüchern der Chemie, sowie in speciellen Werken über die ätherischen Oele enthalten sind, sind den angeführten Abhandlungen entlehnt.[1])

[1]) Vergl. Kolbe, ausführliches Lehrbuch der org. Chemie, 3. Band, II. Abtheilung, Braunschweig 1868; v. Fehling, Handwörterbuch; Dr. J. Maier, die ätherischen Oele, Stuttgart 1867 etc.

Eigene Untersuchungen.

I. Beschreibung des Sassafrasöles.

Das von mir untersuchte Sassafrasöl war von Gehe und Comp. in Dresden bezogen.

Das Sassafrasöl besitzt einen angenehmen Geruch, scharfen Geschmack und neutrale Reaction. Frisch destillirt ist es wasserhell, färbt sich aber nach längerem Stehen gelblich. Eine Ausscheidung eines Stearoptens wurde auch nach $1^1/_2$ Jahren nicht beobachtet, ebenso erlitt seine Neutralität keine Veränderung. Sein specifisches Gewicht ist 1,09 bei 14° C. In Wasser ist es unlöslich, mischt sich aber mit Aether und wasserfreiem Weingeist in jedem Verhältniss. Bei einer Temperatur von —25° C. bleibt es noch flüssig. Im Mitscherlich'schen Polarisationsapparate ergab sich bei Anwendung einer 200 mm langen Schicht eine Drehung nach rechts um 3,75°. Das Lichtbrechungsvermögen wurde durch das Abbe'sche Refractometer zu 1,536 gefunden.

Der Destillation unterworfen, beginnt es bei 180° C. schwach zu sieden; der Siedepunkt steigt aber rasch, und zwischen 228° und 232° destillirt der grösste Theil über. In der Retorte bleibt eine syrupartige, gelbe Masse, welche sich bei 300° noch nicht verflüchtigt.

Bei dieser Destillation wurde ein zwischen 155° und 157° siedender Antheil des Sassafrasöles — das Safren, welches von Grimaux und Ruotte als ein Terpen erkannt worden ist — nicht erhalten. Auch Bonastre und Saint-Èvre erwähnen dasselbe nicht, sondern sprechen nur von Ver-

fälschungen des Sassafrasöles mit Terpentinöl. Andererseits kann aber das Safren nicht ein künstlicher Zusatz sein, da es sich von dem gewöhnlichen Terpentinöl nach den Angaben von Grimaux und Ruotte sowohl durch sein Verhalten gegen polarisirtes Licht als gegen Chlorwasserstoff unterscheidet. Daher ist anzunehmen, dass dieses Terpen einen natürlichen Bestandtheil des nicht gereinigten Sassafrasöles bildet.

Der Hauptbestandtheil des rohen Oeles, welcher sich zwischen 228° und 232° verflüchtigt hatte, wurde in eine aus Schnee und Chlorcalcium bereitete Kältemischung gebracht. Nach kurzer Zeit war derselbe fast gänzlich zu einer festen Masse erstarrt; die adhärirende Flüssigkeit wurde durch Abtropfen entfernt. Das Festwerden der Verbindung trat erst bei —25° C. ein.[1])

Das Stearopten des Sassafrasöles bildet eine durchsichtige, farblose, stark lichtbrechende Krystallmasse, welche an der Oberfläche aus langen, büschelförmig gruppirten Prismen mit aufgesetzten Pyramiden besteht. Sie schmilzt bei +8,5°. Da sie — wie oben angegeben wurde — erst bei —25° erstarrt war, besitzt sie in hohem Grade die Eigenschaft, bei Temperaturen, die weit unter ihrem Schmelzpunkte liegen, in flüssigem Zustande verharren zu können.

Arzruni hat die krystallographischen Eigenschaften dieses Stearoptens festgestellt.[2]) Die optische Untersuchung und die Messungen der Krystalle bewiesen, dass dieselben dem monosymmetrischen System angehören. Für die Achsenverhältnisse und für den Neigungswinkel der Achsen a und c ergaben sich folgende Werthe:

$$a : b : c = 0{,}31658 : 1 : 0{,}57832 \text{ und}$$
$$\angle \beta = 111^0\ 59\tfrac{1}{2}'.$$

[1]) Ueber die früheste Erwähnung des krystallisirten Sassafrasöles durch John Maud vergl. Transactions of the royal society of London, vol. VIII, from 1735 to 1743, London 1809, p. 243.

[2]) Poggendorff's Annalen der Phys. u. Chem., Bd. CLVIII, S. 244.

Im flüssigen Zustande bildet das Stearopten ein farbloses Oel, welches bei 15° C. ein specifisches Gewicht gleich 1,11 besitzt. Dasselbe siedet bei 228°. Gegen Lösungsmittel und Lackmuspapier, sowie gegen chemische Reagentien verhält es sich wie das rohe Sassafrasöl. Gleich diesem löst es Jod in grosser Menge auf und bildet beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure jenes charakteristische rothe Harz, welches schon Bonastre erwähnt.

Was die Bezeichnung dieses Stearoptens anbetrifft, so erscheint der Name Sassafrascamphor, welcher von Saint-Èvre herrührt, wenig berechtigt, da eine chemische Verwandtschaft zwischen dieser Verbindung und den Camphorarten bisher nicht nachgewiesen ist. Dieselbe wird daher in den nachfolgenden Untersuchungen nach dem Vorschlage von Grimaux und Ruotte als Safrol bezeichnet werden.

II. Die Formel des Safrols.

Die Elementaranalysen des Safrols, welche von Saint-Èvre ausgeführt wurden, ergaben nachstehende Resultate:

	I	II	III	IV
C =	73,86 %	73,87 %	73,94 %	73,83 %
H =	6,61 %	—	6,24 %	6,29 %
O =	19,53 %	—	19,82 %	19,88 %.

Demgemäss gab Saint-Èvre der Verbindung die Formel $C_{10} H_{10} O_2$.

Die Dampfdichte des Safrols fand derselbe Chemiker nach der Dumas'schen Methode, auf atmosphärische Luft bezogen, in zwei Versuchen gleich 5,856 und gleich 5,800. Aus der Formel $C_{10} H_{10} O_2$ berechnet, würde sie sich gleich 5,58 ergeben.

Um die Reinheit des von mir dargestellten Safrols zu prüfen, habe ich ebenfalls einige Elementaranalysen desselben ausgeführt. Dieselben wurden, wie alle in dieser Arbeit mitgetheilten Verbrennungen, — soweit nicht das Vorhandensein halogener Elemente in den betreffenden Verbindungen die Anwendung von Bleichromat nöthig machte — mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt.

Bei den Analysen ergaben:

1) 0,2722 gr Safrol 0,1542 gr H_2O und 0,7406 gr CO_2,
2) 0,2173 gr Safrol 0,1251 gr H_2O und 0,5914 gr CO_2,
3) 0,1994 gr Safrol 0,1178 gr H_2O und 0,5422 gr CO_2.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für das Safrol nachstehende Zusammensetzung:

	gefunden			
	I	II	III	berechnet
C =	74,17 %	74,13 %	74,17 %	C = 74,07 %
H =	6,28 %	6,39 %	6,57 %	H = 6,17 %
O =	19,55 %	19,48 %	19,26 %	O = 19,76 %

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den berechneten, wie der Vergleich zeigt, genügend überein.

III. Das Verhalten des Safrols bei höheren Temperaturen.

Eine Quantität Safrol wurde im zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Tage lang bis auf 280° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich dasselbe in allen seinen Eigenschaften und Reactionen unverändert; auch die Bestimmung des Siedepunktes bewies, dass die Temperaturerhöhung ohne Einwirkung geblieben sei. Vor Allem war ein Entstehen von Wasser, wie man es nach Analogie des Verhaltens anderer ätherischer Oele vermuthen konnte, nicht zu constatiren.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde eine geringe Menge Safrol längere Zeit bis auf 320° C. erhitzt. Dasselbe zeigte nach dem Oeffnen des Glasrohrs eine harzähnliche Consistenz und gelbe Farbe, gab jedoch mit Salpetersäure in unveränderter Weise die für das Safrol charakteristische Reaction. Ein Austritt von Wasser hatte wiederum nicht stattgefunden.

IV. Versuche, betreffend die Bindung des Sauerstoffs im Safrol.

Die grosse Beständigkeit des Safrols gegen hohe Temperatur gewährt keinen Aufschluss über die Frage, ob in demselben Hydroxylgruppen vorhanden seien.

Um dieselbe beantworten zu können, wurden die folgenden Versuche gemacht.

a. Behandlung des Safrols mit Natrium.

Einige Natriumstückchen wurden in Safrol gebracht. Auch beim Erwärmen und Durchschütteln fand keine Gasentwicklung statt. Bei weiterem Zusatz des Alkalimetalles, welches in der Flüssigkeit gänzlich unlöslich ist, färbte sich dieselbe anfänglich hellblau, dann schwach braun. Nach mehreren Tagen wurde das Oel nach vorheriger Entfernung des Natriums der Destillation unterworfen und durch die Bestimmung seines Siedepunktes als unverändertes Safrol erkannt. Beim Erhitzen im Platintiegel verbrannte es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, enthielt also kein Natrium.

b. Behandlung des Safrols mit Chlorwasserstoffgas und Phosphorpentachlorid.

Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffgas werden viele Hydroxylverbindungen in Chloride übergeführt. Dasselbe ist mithin geeignet, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen nachzuweisen. Daher wurde dieses Gas einige Zeit in Safrol eingeleitet. Eine Absorption desselben fand jedoch nicht statt.

Auch durch Anwendung von Phosphorpentachlorid, das in ähnlicher Weise wie Chlorwasserstoff, jedoch weit energischer, wirkt, gelang es nicht, aus dem Safrol ein chlorhaltiges Derivat darzustellen. Eine Reaction zwischen diesen beiden Verbindungen fand erst bei einer Temperatur von 80° C. statt. Hierbei bildete sich unter Entweichen saurer Dämpfe eine dunkle, dickflüssige Masse, aus welcher, nachdem sie gewaschen war, durch Destillation unverändertes Safrol abgeschieden wurde. Als nicht flüchtig blieb eine schwarze, in Alkohol, Aether und Benzol unlösliche Masse zurück.

Das Safrol enthält, wie die eben beschriebenen Versuche beweisen, kein Atom Wasserstoff, welches durch Natrium

substituirbar wäre. Es bildet ferner beim Behandeln mit Chlorwasserstoff und Phosphorpentachlorid kein chlorhaltiges Derivat. Daher können Hydroxylgruppen in dem Molecül desselben nicht angenommen werden.

V. Verhalten des Safrols gegen Phosphorpentoxyd.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet zwischen Safrol und Phosphorpentoxyd keine Einwirkung statt. Erhitzt man aber das Gemisch beider Verbindungen im Wasserbade, so tritt bei ungefähr 80° eine heftige Reaction ein. Eine Gasentwicklung findet nicht statt. Es entsteht eine feste, schwarze Masse. Durch Wasser wird derselben Phosphorsäure entzogen; in Alkohol und Aether ist sie gänzlich unlöslich.

Zinkchlorid und andere wasserentziehende Agentien wirken bei höherer Temperatur auf das Safrol in gleicher Weise ein.

VI. Behandlung des Safrols mit Kalilauge.

Zu einer Quantität Safrol wurde starke wässerige Kalilauge hinzugesetzt. Eine Mischung beider Flüssigkeiten fand nicht statt. Nachdem das Gemenge längere Zeit unter beständigem Umrühren auf 100° C. erwärmt worden war, schwamm das Oel noch immer auf der Kalilauge, ohne — wie die nachherige Bestimmung seines Siedepunktes und seiner Reaction mit Salpetersäure bewies — irgend welche Einwirkung erfahren zu haben.

Bei einem zweiten Versuche wurde anstatt der wässerigen eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd angewandt. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich. Der Kolben, in welchem sich dieselben befanden, wurde mit aufgesetztem Rückflusskühler im Wasserbade zwölf Stunden lang auf 100° C. erwärmt und sein Inhalt alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem sich der Weingeist verflüchtigt hatte, wurde zu der zurückbleibenden klaren Lösung Wasser hinzugesetzt. Beim Durchschütteln bildeten sich zwei Schich-

ten. Die obere wurde, nachdem sie gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert worden war, durch eine Siedepunktsbestimmung als unverändertes Safrol erkannt. Die untere war Kalilauge und enthielt keine Salze organischer Säuren in Lösung. Das Safrol wird also auch durch alkoholische Kalilauge nicht zersetzt.

Erhitzt man das Oel mit festem Kaliumhydroxyd im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° C., so entsteht aus demselben in geringer Menge eine schwarze, humusartige Substanz. Dieselbe ist in Alkohol und Aether etwas löslich, kann aber nicht zur Krystallisation gebracht werden; auch lässt sie sich durch Thierkohle nicht entfärben. Auf eine nähere Untersuchung derselben wurde daher verzichtet.

Ein gleiches Product bildet sich, wenn man in geschmolzenes, in einem silbernen Tiegel befindliches Kali, dem zur Erniedrigung seines Schmelzpunktes ein wenig Wasser zugesetzt ist, eine Quantität Safrol tropfenweise einfliessen lässt.

Das Verhalten des Safrols gegen Kalilauge und festes Kaliumhydroxyd beweist, dass dasselbe kein zusammengesetzter Aether ist.

VII. Behandlung des Safrols mit Kaliumbisulfit, ammoniakalischer Silberlösung, nascirendem Wasserstoff und Ammoniak.

Nachdem sich herausgestellt hat, dass das Safrol keine Hydroxylgruppen enthält und kein zusammengesetzter Aether ist, lag es nahe zu prüfen, ob dasselbe vielleicht die Reactionen der Aldehyde oder Ketone zeigen möchte; um so mehr, als ja diese Klassen organischer Verbindungen unter den ätherischen Oelen häufig vertreten sind.

In ein Probirglas wurde eine Quantität Safrol gebracht, dasselbe alsdann bis fast zum Rande mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbisulfit gefüllt und einige Monate lang verkorkt stehen gelassen. Innerhalb dieser Zeit wurden die Flüssigkeiten, welche sich nicht mischten, häufig und kräftig durcheinander geschüttelt. Es trat jedoch keine Ausscheidung

von Krystallen, noch überhaupt irgend welche Veränderung des Oeles ein.

Es wurde ausserdem nachgewiesen, dass eine ammoniakalische Silberlösung durch das Safrol nicht reducirt wird. Zwar scheidet sich beim Erwärmen beider Flüssigkeiten ein dunkler Niederschlag in geringer Menge ab; derselbe enthält jedoch kein Silber.

Das Safrol verbindet sich ferner weder mit nascirendem Wasserstoff noch mit eingeleitetem Ammoniak.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass diese Verbindung weder eine aldehyd- noch eine ketonartige Constitution besitzt.

VIII. Reductionsversuche.

a. Einwirkung von Calciumoxyd auf Safrol.

Ein schwer schmelzbares Glasrohr wurde mit kleinen Stücken von Calciumoxyd angefüllt und auf dem Verbrennungsofen bis zu schwacher Rothgluth erhitzt. Hierauf wurde durch dasselbe aus einer mit der Röhre verbundenen Retorte eine Quantität Safrol gasförmig hindurchgeleitet und das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen. Mit dem condensirten Oele wurde noch zweimal in gleicher Weise verfahren. Die erhaltene Flüssigkeit war jedoch — wie durch Bestimmung ihres Siedepunktes und ihrer Reaction gegen Salpetersäure erkannt wurde — unverändertes Safrol.

b. Behandlung des Safrols mit Jodwasserstoff.

Leitet man in Safrol Jodwasserstoffgas ein, so wird dasselbe im Anfang vollständig absorbirt. Das Oel erwärmt sich hierbei merklich und färbt sich durch das ausgeschiedene Jod dunkelviolett.

Das Einleiten wurde so lange fortgesetzt, als noch eine Aufnahme des Gases stattfand. Inzwischen war das Oel sehr dunkel und dickflüssig geworden. Behufs Entfernung des in ihm gelösten Jods wurde es hierauf wiederholt mit

Kalilauge geschüttelt, wobei eine braune, unklare Flüssigkeit zurückblieb. Als in sehr vorsichtiger Weise, d. h. durch Erwärmen im Wasserbade, der Versuch gemacht wurde, dieselbe zu destilliren, fand eine heftige Zersetzung statt; es verflüchtigten sich Joddämpfe, und in der Retorte hinterblieb ein dunkler, fester Rückstand.

Da der Gehalt an Jod die leichte Zersetzbarkeit dieser Flüssigkeit zu veranlassen schien, so wurde versucht, eine neu dargestellte Quantität derselben, nachdem das mechanisch gelöste Jod durch Kalilauge entfernt worden war, von dem chemisch gebundenen durch Behandeln mit Natriumamalgam zu befreien. Dasselbe entzog auch der Flüssigkeit einen Theil des Halogens; denn es schied sich Jodnatrium und Quecksilberjodid aus. Das Jod völlig zu entfernen, gelang jedoch nicht, und bei jedem Versuche zur fractionirten Destillation schwärzte sich das Oel und zerfiel unter Jodausscheidung, ohne dass irgend welches wohlcharakterisirte Zersetzungsprodukt entstanden wäre.

Nach vielen langwierigen, vergeblichen Versuchen, deren Beschreibung wenig Interesse bieten würde, musste verzichtet werden, auf diesem Wege zu Resultaten zu gelangen. — Auch Grimaux und Ruotte haben die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Safrol, und zwar bei erhöhter Temperatur, studirt; sie erhielten »une huile verte, épaisse, iodée«.

c. Einwirkung von Zinkstaub, Zinknatrium und Kupferstaub auf das Safrol.

Baeyer, welcher sich viel mit der Reduction sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen beschäftigt hat, bediente sich mit Erfolg zu diesem Zwecke in Fällen, wo die übrigen Desoxydationsmittel ihren Dienst versagen — d. h. vorwiegend bei aromatischen Substanzen, in denen der Sauerstoff im Allgemeinen fester gebunden ist als in den Methanderivaten — rothglühenden Zinkstaubes, über welchen er die Dämpfe der betreffenden Verbindungen hinüberleitete. So gelang es

ihm, auf diesem Wege aus Phenol Benzol und aus der Benzoësäure ihren Aldehyd darzustellen. Nach dieser Methode reducirte er ferner Oxindol zu Indol, wodurch dessen Darstellung aus dem Isatin möglich wurde.[1])

Um die Einwirkung dieses Reductionsmittels auf das Safrol zu untersuchen, wurde eine Quantität des Oeles mit Zinkstaub im zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Tage lang bis auf 200° C. erhitzt. Es trat jedoch keine Einwirkung ein. Der Versuch wurde hierauf mit der Abänderung wiederholt, dass anstatt Zinkstaubes Zinknatrium angewandt wurde. Die Temperatur wurde bis auf 300° C. erhöht; d. h. das Safrol wurde der stärksten Erhitzung ausgesetzt, die es im zugeschmolzenen Rohre, ohne zu verharzen, vertragen kann. Trotz dessen fand wiederum keine Einwirkung statt.

Ferner wurde die Einwirkung von Zinkstaub auf das Safrol in der Rothgluth untersucht. — Eine offene Verbrennungsröhre von 60 cm. Länge wurde mit dem Reductionsmittel gefüllt und auf der einen Seite mit einer Retorte, in welcher Safrol enthalten war, auf der anderen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Als das Glasrohr auf dem Verbrennungsofen bis zur Rothgluth erhitzt war, wurden die Safroldämpfe möglichst langsam durch dasselbe hindurchgeleitet.

Nachdem sie auf diese Weise mit dem Zinkstaub in Berührung getreten waren, verflüssigten sie sich in dem Kühler und wurden in einem vorgelegten Kolben aufgefangen. Mit dem so erhaltenen Destillate wurde noch zweimal in gleicher Weise verfahren. Jedoch erschien es vortheilhafter — um eine möglichst innige Berührung zwischen dem Oele und dem Reductionsmittel zu erzielen — die Röhre nicht mit diesem allein, sondern mit einem Gemisch von Zinkstaub und feinem Sande anzufüllen.

---

[1]) Vergl.: Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittelst Zinkstaub von Adolf Baeyer (mitgetheilt aus den Monatsberichten der Berl. Acad.), Ann. der Chem. und Pharm., neue Reihe, Bd. LXIII.

Die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit wurde durch Filtriren von den mit hinübergerissenen festen Theilchen gereinigt und bildete ein farbloses, durchsichtiges Oel, das durch die Bestimmung seines Siedepunktes als unverändertes Safrol erkannt wurde.

Ebenso blieb Kupferstaub, welcher in gleicher Weise wie vorher das Zink mit dem Safrol in Berührung gebracht wurde, ohne Einwirkung auf dasselbe.

d. Behandlung des Safrols mit Natrium bei hoher Temperatur.

Schliesslich wurde ein Versuch gemacht, das Safrol durch metallisches Natrium zu desoxydiren. Bis zu Temperaturen von 100° C. tritt, wie aus einem früheren Versuche hervorgeht, zwischen diesen beiden Substanzen keine Reaction ein; deshalb wurde das Gemisch derselben einer stärkeren Erhitzung unterworfen.

Eine Quantität Safrol wurde mit vielen kleinen Natriumstücken in ein Glasrohr eingeschmolzen und 24 Stunden lang bis auf 200° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich der Druck im Inneren derselben geringer als der Atmosphärendruck. Das Oel wurde von den Natriumstücken, welche zu kleinen Kugeln geschmolzen waren und ihre metallisch glänzende Oberfläche bewahrt hatten, abgegossen; es hatte sich dunkler gefärbt und einen anderen Geruch angenommen. Bei der Destillation ging es zwischen 247° und 250° über; der Siedepunkt des Oeles war mithin um etwa 20° C. erhöht worden. Als nicht flüchtig blieb ein unbedeutender, dunkler Rückstand zurück, aus welchem durch Wasser Natriumhydroxyd ausgezogen wurde. Das Destillat war wasserhell und enthielt — wie zu erwarten war — kein Natrium. Bei der Elementaranalyse ergaben

1) 0,4595 gr. dieses Oeles 1,2579 gr. CO_2 und 0,3205 gr. H_2O;
2) 0,5041 gr. dieses Oeles 1,3739 gr. CO_2 und 0,3260 gr. H_2O;

Mithin enthält das mit Natrium behandelte Oel:		Hingegen enthält das Safrol:
I	II	
C = 74,66°	74,33%	C = 74,07%
H = 7,75%	7,18%	H = 6,17%
O = 17,59%	18,49%	O = 19,76%

Wie diese Zusammenstellung zeigt, enthält das Oel nach der Behandlung mit Natrium im Vergleich mit dem unveränderten Safrol ein Plus von Kohlenstoff und Wasserstoff und ein Minus von Sauerstoff. Während andere Reductionsmittel ohne Einwirkung geblieben sind, ist also beim Erhitzen mit Natrium eine Desoxydation des Safrols eingeleitet worden.

IX. Oxydationsversuche.

a. Behandlung des Safrols mit Salpetersäure.

Beim Vermischen mit rauchender Salpetersäure entzündet sich das Sassafrasöl, wie durch Tournefort im Jahre 1698 festgestellt worden ist.[1]) Wendet man an Stelle der rauchenden Säure concentrirte Salpetersäure an, so erfolgt eine heftige Verpuffung, so dass die Flüssigkeiten aus dem Gefässe herausgeschleudert werden.

Eine Säure von 30% Gehalt wirkt auf das Safrol in der Kälte nicht, bei 50 bis 60° aber sehr energisch ein. Dieselbe wurde daher mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Erwärmen mit dieser verdünnten Säure auf ungefähr 60° nahm das Safrol die charakteristische rothe Farbe an, welche schon von Bonastre beobachtet wurde. Es entwichen Dämpfe von Untersalpetersäure, und beim Erkalten setzte sich am Boden des Gefässes ein rothbrauner, harzartiger Körper ab. Die überstehende Flüssigkeit wurde abfiltrirt, mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt und durch Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag war reines oxalsaures Calcium. In der abfiltrirten Lösung waren keine organischen Verbindungen mehr enthalten.

[1]) Vergl. Kopp, Gesch. der Chem., 4. Theil 1847, S. 396.

Das durch die Oxydation gebildete Harz wurde beim Erwärmen auf 60 bis 70° C. flüssig. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich und reagirt in Lösung neutral; durch Kalilauge wird es nicht angegriffen. Zur Krystallisation kann es nicht gebracht werden; überhaupt verhält es sich wie ein Gemisch mehrerer Verbindungen.

Erwärmt man das Safrol einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure bis auf 100° C., so wird es vollständig zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt.

b. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Safrol sehr energisch ein. Man beobachtet Erwärmung und heftige Entwicklung von Kohlenstoffdioxyd, während feste Oxydationsproducte nur in sehr geringer Menge entstehen.

Da sich auf diese Weise keine intermediären Oxydationsproducte bildeten, wurde die Chamäleonlösung, um ihre Einwirkung zu mässigen, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und in kleinen Antheilen nach und nach zu dem Safrol hinzugefügt. Beim Durchschütteln fand alsdann unter schwacher Erwärmung und minder heftiger Entwicklung von Kohlensäureanhydrid die Reduction des übermangansauren Salzes statt. Bei ruhigem Stehen des Gefässes sank hierauf das noch unveränderte Safrol zu Boden, so dass die überstehende Lösung der gebildeten Stoffe abgegossen werden konnte, bevor die Chamäleonlösung von Neuem zu dem Oele hinzugefügt wurde.

Zu einem Vorversuche wurden 20 gr Safrol verwandt. Die Lösung der entstandenen Oxydationsproducte — in Wasser unlösliche Substanzen hatten sich nicht gebildet — war gelb gefärbt und reagirte alkalisch. Beim Eindampfen schied sie eine geringe Menge fester Körper aus; dieselbe wurde durch Behandeln mit absolutem Alkohol in eine in demselben lösliche und eine unlösliche Portion getrennt. Die letztere war ein Gemenge von kohlensaurem und oxalsaurem

Kalium. In der ersteren wurden Salze flüchtiger Säuren gefunden, welche die Reactionen der niederen Glieder der Ameisensäurereihe gaben; ausserdem enthielt sie in sehr geringer Menge eine weisse, leicht schmelzbare Substanz, welche frei von Kalium, also kein Salz war.

Der Vorversuch hat uns also folgende Oxydationsproducte kennen gelehrt: 1. Kohlenstoffdioxyd, 2. Kaliumcarbonat, 3. Kaliumoxalat, 4. Kaliumsalze von flüchtigen Säuren aus der Ameisensäurereihe und 5. eine leicht schmelzbare, von Kalium freie Substanz.

Um diese Verbindungen in grösserer Menge zu erhalten, wurden weitere 100 gr Safrol in derselben Weise, wie oben beschrieben, oxydirt. Der in absolutem Alkohol lösliche Theil der festen Oxydationsproducte wurde mit verdünnter Phosphorsäure destillirt, wobei in der Vorlage die schon erwähnten flüchtigen Säuren erhalten wurden. In der Retorte blieb neben phosphorsaurem Kalium wiederum jene weisse, leicht schmelzbare Substanz zurück.

Der in Alkohol unlösliche Theil der Oxydationsproducte wog 25 gr. Diese Salzmasse wurde in Essigsäure gelöst, wobei eine kräftige Entwicklung von Kohlensäureanhydrid stattfand. Aus der Lösung wurde die Oxalsäure durch Chlorcalcium ausgefällt. Der Niederschlag hatte ein Gewicht von 8,4890 gr, woraus sich die Menge des durch die Oxydation gebildeten Kaliumoxalates zu 11,0 gr berechnet. Der Rest von 14 gr würde dann dem Kaliumcarbonat zukommen.

Um festzustellen, ob dieser Theil der Oxydationsproducte wirklich ausser dem kohlensauren nur oxalsaures Kalium enthalten hätte, wurde das ausgefällte Calciumsalz auf seine Reinheit geprüft.

Bei der Analyse ergaben 0,6245 gr dieses Salzes 0,4840 gr $CaCO_3$ mit 0,1936 gr Ca. Dasselbe enthält mithin 31,00 % Ca. Es ist als reines Calciumoxalat zu betrachten, da diesem nach der Berechnung ein Gehalt von 31,25 % Ca zukommt.

Die flüchtigen Säuren, welche durch Destillation von den übrigen Oxydationsproducten getrennt worden waren, wurden

durch Erwärmen ihrer Lösung mit Calciumcarbonat an Calcium gebunden. 0,9538 gr Salze wurden erhalten. Dieselben gaben in wässeriger Lösung bei Zusatz eines Tropfens einer Eisenchloridlösung eine rothe Färbung und beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäurehydrat einen angenehm ätherischen Geruch; sie reducirten ferner Lösungen von Silbernitrat und Quecksilberchlorid. Mithin war die Anwesenheit von Ameisensäure nachgewiesen. Es blieb jedoch unentschieden, ob dieselbe allein oder in Gemeinschaft mit höheren homologen Säuren entstanden wäre.

Auch die leicht schmelzbare, von Kalium freie Verbindung war bei diesem Versuche erhalten worden.

Die durch die Oxydation gebildeten flüchtigen Säuren.

0,3230 gr des Calciumsalzes der durch die Oxydation gebildeten flüchtigen Säuren gaben bei der Analyse 0,2293 gr $CaCO_3$; daraus berechnet sich ein Gehalt von 28,39% Ca. Durch eine zweite Analyse wurde ein Gehalt von 28,54% Ca gefunden.

Es enthält also

das untersuchte Salz,		hingegen $(HCOO)_2$ Ca
I	II	
Ca = 28,39%	28,54%	Ca = 30,77%

Das untersuchte Salz muss mithin ein Gemenge von ameisensaurem Calcium und Calciumsalzen höherer flüchtiger Säuren sein.

Als bei einem späteren Versuche 200 gr Safrol mit Kaliumpermanganat oxydirt wurden, entstanden die flüchtigen Säuren in etwas grösserer Menge als früher. Deshalb konnte eine Trennung der Ameisensäure von den sie begleitenden homologen Säuren ausgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Lösung der flüchtigen Säuren in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit frisch gefälltem Bleihydroxyd erwärmt. Die Flüssigkeit wurde

filtrirt und eingedampft und hierauf der feste Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Das ameisensaure Blei blieb ungelöst zurück. Aus der Lösung wurde ein farbloses Salz in zierlichen Nadeln erhalten. Nachdem dasselbe durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt worden war, war es von Ameisensäure gänzlich frei. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet. Sein Gewicht betrug 0,9 gr. Sein Gehalt an Blei wurde durch zwei Versuche bestimmt.

1) 0,4016 gr dieses Salzes gaben bei der Fällung mit Schwefelsäure 0,3457 gr $PbSO_4$; daraus ergiebt sich ein Gehalt von 58,71 % Pb.

2) 0,3460 gr desselben gaben 0,2973 gr $PbSO_4$; daraus ergiebt sich ein Gehalt von 58,61 % Pb.

Nun enthält aber essigsaures Blei 63,58 % Pb, propionsaures Blei 58,52 % Pb und buttersaures Blei 54,21 % Pb. Ein Vergleich zwischen diesen berechneten und den durch die Analysen ermittelten Zahlen zeigt, dass das untersuchte Salz als reines propionsaures Blei zu betrachten ist. Es enthält nämlich

das untersuchte Salz		und $(C_2H_5COO)_2$ Pb
I	II	
Pb = 58,71 %	58,61 %	Pb = 58,52 %.

Die die Ameisensäure begleitende homologe Säure ist also Propionsäure. —

Das leicht schmelzbare, von Kalium freie Oxydationsproduct.

Das leicht schmelzbare, von Kalium freie Oxydationsproduct wurde mehrfach aus warmem Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Es schien trotz dessen nicht in vollkommen reinem Zustande vorzuliegen, denn sein Schmelzpunkt erwies sich als inconstant und variirte bei drei Versuchen zu seiner Bestimmung zwischen 59° und 61°.

Bei der Elementaranalyse lieferten
0,2042 gr dieser Verbindung 0,1206 gr H_2O u. 0,4571 gr CO_2.
Dieselbe hat mithin folgende procentische Zusammensetzung:
61,01 % C, 6,56 % H und 32,43 % O.

Zu einer Controlanalyse reichte die noch vorhandene Menge nicht aus. Die Verbindung musste deshalb nochmals und in grösserer Quantität dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden 200 gr Safrol mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die gesuchte Substanz wurde schön weiss in krystallinischem Zustande erhalten und durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel gereinigt. Sie wurde wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes im Trockenschranke bei einer Temperatur von 50° C. und zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie zeigte jetzt einen constanten Schmelzpunkt. Ihr Gewicht betrug 1,5 gr.

Was die Eigenschaften dieser Verbindung anbetrifft, so stellte sie eine weisse, feinkörnige Masse von neutraler Reaction dar. Unter dem Mikroskope zeigten sich lang ausgezogene, rhombische Prismen mit aufgesetzten geraden und schiefen Endflächen. Diese Verbindung ist in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 59° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, gummiartigen Masse, die erst nach längerer Zeit wieder krystallinisch wird. Sie ist nicht flüchtig; schon beim Erwärmen bis auf 100° färbt sie sich gelb; bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird sie schwarz und zersetzt sich.

In Kalilauge ist dieses Oxydationsproduct löslich, ohne sich mit derselben zu verbinden; auch aus ammoniakalischer Lösung wird es unverändert abgeschieden. In Folge dieser Eigenschaft kann es leicht von den durch die Darstellung anhaftenden Säuren befreit werden.

Bei der Elementaranalyse ergaben

1) 0,1966 gr dieser Verbindung 0,1118 gr H_2O u. 0,4325 gr CO_2,
2) 0,2234 gr derselben 0,1250 gr H_2O und 0,4921 gr CO_2.

Die Zusammensetzung der Substanz ist mithin folgende:

	gefunden		
	I	II	im Durchschnitt also
C =	60,02 %	60,07 %	C = 60,045 %
H =	6,31 %	6,22 %	H = 6,265 %
O =	33,67 %	33,71 %	O = 33,690 %

Aus diesen Zahlen wurde für die Verbindung die Formel $(C_5H_6O_2)_n$ berechnet. Ihre procentische Zusammensetzung ergiebt sich in folgender Weise:

	gefunden		berechnet
	I	II	
C =	60,02 %	60,07 %	C = 61,22 %
H =	6,31 %	6,22 %	H = 6,12 %
O =	33,67 %	33,71 %	O = 32,66 %

Genauer ist die Uebereinstimmung der berechneten Zahlen mit denen, welche durch die oben mitgetheilte Verbrennung dieser selben, aber aus einer früheren Darstellung herstammenden Verbindung ermittelt wurden; nämlich

gefunden	berechnet
C = 61,01 %	C = 61,22 %
H = 6,56 %	H = 6,12 %
O = 32,43 %	O = 32,66 %

Die Formel $(C_5H_6O_2)_n$ darf mithin als sehr wahrscheinlich betrachtet werden.

Die Bestimmung der Dampfdichte dieser Verbindung war unmöglich, weil sie nicht flüchtig ist. Da sie ein intermediäres Oxydationsproduct des Safrols $C_{10}H_{10}O_2$ ist, dürfte ihr Molecül vielleicht ebenfalls zehn Atome Kohlenstoff enthalten; es wäre also n = 2 zu setzen. Sie würde alsdann die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ erhalten, welche sich von der des Safrols um ein Plus von je zwei Atomen Wasserstoff und Sauerstoff unterscheiden würde.

Bezüglich des chemischen Verhaltens dieses Oxydationsproductes ist Folgendes zu bemerken: Dasselbe ist beim Erwärmen wenig beständig; bei ungefähr 120° zersetzt es sich; unter den Zersetzungsproducten tritt auch Wasser auf. Durch verdünnte Salpetersäure wird es vollkommen zu Kohlensäureanhydrid oxydirt. Gegen Schwefelsäurehydrat verhält sich die Verbindung ähnlich dem Safrol; die Lösung färbt sich zuerst roth, dann braun und scheidet endlich ein dunkles Harz ab.

Dieses Oxydationsproduct bildet, wie schon gesagt wurde, weder beim Lösen in Kalilauge noch in wässerigem Ammoniak eine Verbindung; es ist also keine Säure. Auch diejenigen Reactionen, welche auf eine aldehyd- oder ketonartige Constitution hindeuten, zeigt es nicht.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergeben sich folgende Thatsachen:

Das Safrol wird durch Kaliumpermanganat — selbst wenn dasselbe in sehr verdünnter Lösung zu überschüssigem Oele hinzugesetzt wird — im Wesentlichen unmittelbar zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt. Intermediäre Oxydationsproducte entstehen nur in geringer Menge. Als solche sind Ameisensäure und Propionsäure, sowie eine neutrale, bei 59° schmelzende Verbindung von der Formel $(C_5H_6O_2)n$ nachgewiesen worden.

c. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Das Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure erzeugt, wenn man es in grösseren Quantitäten in Safrol einfliessen lässt, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine äusserst heftige Reaction. Um die Einwirkung zu mässigen, erschien es geeignet, das Oel — von welchem 50 gr. angewendet wurden — in eine grosse Retorte zu bringen und das Chromsäuregemisch durch einen Tropftrichter langsam in dieselbe eintreten zu lassen. Durch den vorgelegten Liebig'schen Kühler entwich hierbei Kohlensäureanhydrid in bedeutender Menge. Als das Safrol zum grössten Theile verschwunden und durch eine dunkelgrüne Flüssigkeit ersetzt worden war, wurde der Zufluss des Oxydationsmittels unterbrochen und der Inhalt der Retorte unter Einleiten heisser Wasserdämpfe der Destillation unterworfen. Nach Beendigung derselben wurde die zurückbleibende Lösung auf die Anwesenheit organischer Verbindungen geprüft und in derselben geringe Mengen von Oxalsäure gefunden.

In der Vorlage hatte sich eine trübe, saure Flüssigkeit angesammelt. Beim ruhigen Stehen setzte dieselbe am Boden eine Schicht von unverändertem Safrol ab. Die überstehende saure Flüssigkeit wurde mit reinem Calciumcarbonat abgestumpft, filtrirt und zur Trockne eingedampft. Die erhaltene Salzmasse wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt und wog nach dem Trocknen 0,4625 gr.

Dieselbe enthielt ameisensaures Calcium, wie ihr Verhalten gegen Lösungen von Eisenchlorid, Silbernitrat und Quecksilberchlorid bewies. Bei der Analyse gaben 0,2639 gr. dieses Salzes 0,1819 gr. Ca CO_3; dasselbe besitzt mithin einen Gehalt von 27,57% Ca. Wegen Mangels an Substanz konnte die Analyse nicht wiederholt werden.

Es enthält also

das untersuchte Salz,	hingegen $(HCOO)_2$ Ca
Ca = 27,57%.	Ca = 30,77%.

Das untersuchte Salz ist also um 3,20% ärmer an Calcium als das reine ameisensaure Salz: es muss daher ausser diesem noch das Calciumsalz einer kohlenstoffreicheren flüchtigen Säure enthalten. Wahrscheinlich ist bei diesem Oxydationsversuche, ebenso wie bei der Oxydation des Oeles mit Kaliumpermanganat, neben der Ameisensäure auch Propionsäure entstanden.

Im Wesentlichen wird jedoch das Safrol durch das Chromsäuregemisch ohne Bildung intermediärer Producte unmittelbar zu Kohlensäureanhydrid oxydirt.

X. Versuche, den Wasserstoff des Safrols zu substituiren.

a. Behandlung mit Chlor.

Das Safrol absorbirt eingeleitetes Chlorgas unter starker Erwärmung, so dass fortwährendes Kühlen nothwendig ist. Dabei entweicht Chlorwasserstoff. Nach einiger Zeit wurde eine graue, dickflüssige Masse erhalten, welche das eingeleitete Gas nicht mehr aufnahm. Dieses Product wurde durch Waschen gereinigt. Es löst sich in Alkohol und

Aether, ist jedoch in Wasser unlöslich. Zur Krystallisation konnte es nicht gebracht werden; auch in einer Kältemischung bei -20^{0} erstarrte es nicht. Seinen Siedepunkt zu bestimmen, misslang gleichfalls, da es sich schon beim Erwärmen bis auf 100^{0} C. schwärzt und zersetzt. Eine Untersuchung der Zusammensetzung dieses Substitutionsderivates wurde unterlassen, weil es ein Gemenge mehrerer Verbindungen zu sein scheint.

Nach einer Angabe Faltin's[1]) entsteht bei der Destillation dieses chlorhaltigen Productes mit Kalkmilch gewöhnlicher Camphor.

Eine Quantität desselben wurde daher, mit einer grossen Menge Kalkmilch versetzt, der Destillation unterworfen. In der Vorlage sammelte sich eine trübe Flüssigkeit an, aus welcher sich eine geringe Menge eines gelben Oeles absetzte. Dasselbe war zwar dem Geruche nach dem Laurineencamphor ähnlich, unterschied sich jedoch von demselben schon dadurch, dass es specifisch schwerer als Wasser war. Ausserdem enthielt es Chlor. Camphor ist mithin auf diesem Wege nicht erhalten worden.

b. Behandlung mit Brom.

Eine Quantität Safrol wurde mit Brom behandelt. Dasselbe wurde langsam und tropfenweise zugesetzt, da die Reaction sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung und unter Entweichen von Bromwasserstoff verlief. Schliesslich bildete sich ein fester, brauner Körper. Derselbe wurde durch Waschen mit Wasser von dem nicht gebundenen Brom gereinigt und aus erwärmtem Benzol mehrfach umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung stellte sich als ein Aggregat weisser, glänzender Körnchen dar; unter dem Mikroskope erblickte man Krystalle von der Form rhombischer Prismen mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden. Die Verbindung war in Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig, in Benzol hingegen leicht löslich. Beim Kochen mit starker

[1]) Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 87, S. 376.

wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wird derselben kein Brom entzogen. Das Brom ist daher von dem Safrol nur durch Substitution, nicht durch Addition aufgenommen worden. Der Bromgehalt dieser Verbindung wurde durch zwei Versuche bestimmt.

1) 0,3185 gr derselben wurden in einer Verbrennungsröhre mit Calciumoxyd geglüht. Der Inhalt der Röhre wurde hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurden 0,5240 gr AgBr erhalten. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 70,047 % Br.

2) Bei einer zweiten Analyse lieferten 0,3281 gr dieser Verbindung 0,5397 gr AgBr. Hieraus ergiebt sich ein Gehalt von 70,04 % Br.

Der Bromgehalt dieser Verbindung kommt demjenigen eines Substitutionsproductes des Safrols mit fünf Atomen Brom am nächsten. Denn es enthält

die untersuchte Verbindung gefunden		hingegen $C_{10}H_5Br_5O_2$ berechnet
I	II	
Br = 70,05 %	70,04 %	Br = 71,81 %.

Auch eine Elementaranalyse des Substitutionsproductes wurde mit Anwendung von Bleichromat ausgeführt.

0,3421 gr desselben gaben 0,0541 gr H_2O und 0,2842 gr CO_2. Dasselbe enthält daher 1,75 % H und 22,65 % C.

Hingegen hat das fünffach substituirte Safrol nach der Berechnung einen Gehalt von 0,89 % H und 21,54 % C.

Das dargestellte bromhaltige Derivat ist nach dem Ergebniss der Analysen im Wesentlichen die Verbindung $C_{10}H_5Br_5O_2$. Dass der Bromgehalt ein wenig zu niedrig und der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ein wenig zu hoch gefunden wurde, rührt wahrscheinlich daher, dass diese Verbindung mit geringen Mengen eines an Brom ärmeren Substitutionsproductes des Safrols verunreinigt sein mag. Zum Vergleiche diene folgende Zusammenstellung:

Die procentische Zusammensetzung der Verbindung ist

	gefunden		berechnet
	I	II	
C	= 22,65 %	—	C = 21,54 %
H	= 1,75 %	—	H = 0,90 %
Br	= 70,05 %	70,04 %	Br = 71,81 %
O	= 5,55 %	5,56 %	O = 5,75 %

Bei der directen Einwirkung von Brom auf Safrol entsteht mithin das Substitutionsproduct $C_{10}H_5Br_5O_2$.

Diese Untersuchung wurde ohne Kenntniss der Arbeit von Grimaux und Ruotte »sur l'essence de sassafras« ausgeführt; das Resultat derselben wird aber durch die Angaben dieser Chemiker bestätigt. Dieselben lösten Safrol in Schwefelkohlenstoff, fügten Brom hinzu und erhielten das Substitutionsderivat $C_{10}H_5Br_5O_2$, welches bei 169 oder 170° schmolz.[1]) Ueber die Identität desselben mit der soeben beschriebenen Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 169,5° C. gefunden wurde, kann kein Zweifel herrschen. Saint-Èvre hat hingegen bei directer Behandlung des Safrols mit Brom ein Substitutionsproduct von der Formel $C_{10}H_2Br_8O_2$ erhalten.[2])

c. Einwirkung von Jod.

Das Safrol löst — wie bereits oben angegeben wurde — Jod auf, ohne von demselben angegriffen zu werden. Erwärmt man die schön dunkelviolett gefärbte Lösung, so tritt bei 60° C. eine Zersetzung ein, selbst bei Anwendung geringer Quantitäten des Halogens. Es entwickeln sich Gase, und eine schwarze, harzartige, jodhaltige Masse bleibt zurück.

---

[1]) Die Darstellung wird in folgender Weise angegeben: „Pour préparer ce corps, on dissout le safrol dans le sulfure de carbone; on l'additionne de cinq fois son poids de brome; il se dégage de grandes quantités d'acide bromhydrique, et, au bout de quelques jours, le ballon renferme des cristaux qu'on dissout dans le chloroforme. La solution chloroformique est lavée à la potasse, et concentrée par le refroidissement; il se sépare des lames rectangulaires, parfaitement blanches, de safrol pentabromé $C_{10}H_5Br_5O_2$". (Compt. rend. des séances de l'acad. des sciences, t. LXVIII, p. 929.)

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [3], t. XII, p. 107.

Derselben liess sich jedoch durch Behandeln mit Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ein Substitutionsproduct des Safrols nicht entziehen.

d. Versuch zur Darstellung einer Sulfosäure.

Ein Nitrosubstitutionsproduct des Safrols darzustellen, wurde nicht versucht; denn aus den früheren Untersuchungen geht hervor, dass Salpetersäure auf dasselbe nur oxydirend einwirkt. Hingegen war die Frage, ob das Safrol Sulfosäuren bilden kann, noch unentschieden.

Bringt man Schwefelsäurehydrat in grösserer Menge zu dem Oele, so entsteht aus demselben unter starker Erwärmung sofort eine dunkelrothe, harzartige Masse. Verdünnt man hingegen die Säure vor der Anwendung, so bleibt sie auch bei höherer Temperatur ohne Wirkung. Um nun eine möglichst gemässigte Reaction zu erzielen, wurde das Safrol in ein grösseres Becherglas gebracht und, während das Schwefelsäurehydrat aus einem Tropftrichter langsam hinzufloss, beständig umgeschüttelt. Anfänglich färbte sich die Flüssigkeit dunkelroth und verdickte sich. Alsdann blähte sie sich stark auf und liess weisse, saure Dämpfe entweichen. Schliesslich verwandelte sie sich in eine feste, schwarze, poröse Masse. Beim Auslaugen mit Wasser wurde derselben nur Schwefelsäure entzogen. Ein Sulfosubstitutionsproduct des Safrols war in ihr nicht enthalten.

Kurze Uebersicht über den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Laurus Sassafras L. ist das Safrol, eine bei 228° C. siedende und bei 8,5° C. schmelzende Verbindung, deren Zusammensetzung und Moleculargewicht der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ entspricht.

Das Safrol wird weder durch Salzsäuregas, noch durch Phosphorpentachlorid chlorirt; auch ist kein Wasserstoffatom desselben durch Natrium substituirbar.

Demgemäss können in dem Molecüle desselben keine Hydroxylgruppen angenommen werden.

Das Safrol wird durch Kalilauge nicht angegriffen; es ist daher kein zusammengesetzter Aether.

Es kann auch nach seinem Verhalten gegen Kaliumbisulfit, gegen nascirenden Wasserstoff, Ammoniak und ammoniakalische Silberlösung weder von aldehyd- noch von ketonartiger Constitution sein.

Das Safrol ist eine äusserst beständige Verbindung, wie sich in seinem Verhalten bei hoher Temperatur und bei der Behandlung mit vielen energischen Reagentien — wie Kaliumhydroxyd, Calciumoxyd u. s. w. — zeigt.

Vor Allem setzt es der Reduction energischen Widerstand entgegen. Durch Jodwasserstoff wird es nicht desoxydirt, sondern verharzt. Kupfer- und Zinkstaub bleiben überhaupt ohne Einwirkung, selbst in der Rothgluth.

Nur beim Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Glasrohr wird dem Safrol ein Theil des Sauerstoffs entzogen, und es ist anzunehmen, dass bei oftmals wiederholter Einwirkung die Reduction vollkommen gelingen möchte.

Hingegen wird das Safrol durch Oxydationsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Im Wesentlichen wird es unmittelbar zu Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure oxydirt. Intermediäre Producte treten nur untergeordnet auf. Als ein solches ist das rothe Harz aufzufassen, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht. In gleicher Weise ist das Auftreten von Ameisensäure und Propionsäure zu deuten, welche sich bei der Anwendung des Chromsäuregemisches oder einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat in geringer Menge bilden. In dem letzten Falle erhält man ausserdem noch in unbedeutenden Quantitäten eine weisse, neutrale, krystallisirte, bei 59° schmelzende Verbindung von der Formel $(C_5H_6O_2)_n$.

Chlor und Brom vermögen, in dem Safrol Wasserstoff zu substituiren. Das chlorhaltige Derivat ist eine dicke, leicht zersetzbare Flüssigkeit und ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Das bromhaltige Product ist hingegen eine farblose, schön krystallisirende, bei 169,5° schmelzende Substanz und nach seiner Zusammensetzung ein fünffach substituirtes Safrol von der Formel $C_{10}H_5Br_5O_2$. Jod oder die Nitrogruppe in das Molecül des Safrols einzuführen, ist nicht gelungen; denn beim Erwärmen mit Jod wird das Oel zersetzt, durch Salpetersäure aber oxydirt. Auch Sulfoderivate konnten nicht erhalten werden; vielmehr bildet das Safrol beim Behandeln mit Schwefelsäurehydrat eine feste, schwarze, kohlenstoffreiche Masse. —

Das Safrol erweist sich somit in vielen Beziehungen als ein höchst interessanter Körper.

In physikalischer Hinsicht ist es bemerkenswerth durch seine Fähigkeit, flüssig bleiben zu können, wenn es bis auf 30° unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt wird.

In chemischer Hinsicht ist es ausgezeichnet durch seine Indifferenz und einen bemerkenswerthen Mangel an Reactions-

fähigkeit, wie man ihn sonst nur bei den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe findet.

Daher zeigt auch das Safrol wenig Analogieen mit anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Dasselbe ist weder ein Alkohol, noch eine Säure, noch ein zusammengesetzter Aether. Es verhält sich nicht wie die Aldehyde und Ketone. Von den aromatischen Substanzen unterscheidet es sich, indem es weder Nitro- noch Sulfoderivate bildet. Auch zu den Camphorarten, welchen es früher wegen seines Kohlenstoffgehaltes zugezählt wurde, kann es nicht gehören, wie seine Oxydationsproducte beweisen.

Ein positives Urtheil über die chemische Structur des Safrols kann daher auf Grund der vorliegenden Untersuchungen nicht ausgesprochen werden.

Thesen.

I. Die chemische Structur der Terpene ist bisher nicht erklärt.

II. Rechtsweinsäure, Linksweinsäure und Traubensäure besitzen die gleiche chemische Constitution; die Unterschiede in ihrem optischen Verhalten sind daher durch physikalische Isomerie zu erklären.

III. Die Molecüle isomorpher Verbindungen brauchen nicht aus einer gleichen Anzahl von Atomen zu bestehen.

IV. Bacon von Verulam ist der Begründer des Empirismus in der modernen Philosophie, aber er wird mit Unrecht der Begründer der inductiven Methode in der Naturwissenschaft genannt.

Vita.

Ich, Julius Schiff, wurde am 30. August 1858 hierselbst als zweiter Sohn des seither verstorbenen Kaufmanns Herrn Moritz Schiff und seiner Ehefrau Emma, geb. Gottstein, geboren.

Ich besuchte die unteren Klassen des hiesigen Elisabetans, trat später in die ebenfalls hiesige Realschule I. Ordnung am Zwinger ein und verliess dieselbe Michaelis 1876 mit dem Zeugniss der Reife.

Von dieser Zeit an widmete ich mich auf der hiesigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften und Mathematik, insbesondere dem der Chemie.

Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten: Bobertag, F. Cohn, Dilthey, Dorn, Grube, Grützner, Körber, Krause, Liebisch, Ludwich, Meyer, Oginski, Poleck, von Richter, Roemer, Rosanes, Schneider, Schroeter, Weber.

Sechs Semester hindurch habe ich in dem chemischen Laboratorium des königl. pharmaceutischen Institutes unter Leitung des Herrn Professor Poleck und gleichzeitig in dem königl. mineralogischen Universitätsmuseum unter Leitung des Herrn Geh. Bergrathes Professor Roemer praktisch gearbeitet. Ich nahm ferner zwei Semester an dem mathematischen Seminar des Herrn Professor Rosanes und ein Semester an dem chemischen Colloquium des Herrn Professor von Richter, sowie an den mineralogischen Uebungen des Herrn Professor Liebisch theil.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und ehrerbietigsten Dank aus; ganz besonders aber den Herren Professor Meyer, Professor Poleck und Geh. Rath Roemer, von denen ich auch in persönlichem Verkehr reiche wissenschaftliche Anregung empfangen habe.